

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-256920

(43)Date of publication of application : 17.10.1990

(51)Int.Cl. F16C 33/06
F16C 33/62

(21)Application number : 01-311302 (71)Applicant : NIPPON SEIKO KK

(22)Date of filing : 30.11.1989 (72)Inventor : SASAKI MASAMI
YATANI KOICHI

(30)Priority

Priority number : 63304645 Priority date : 01.12.1988 Priority country : JP

(54) SLIDING OR ROLLING MEMBERS WHERE TO SURFACE TREATMENT IS PERFORMED
AND ROLLING BEARING

(57)Abstract:

PURPOSE: To attempt to make less friction resistance and less wear resistant by forming the surface of a compound reaction film layer comprising inorganic and/or organic metallic phosphorus compound, metallic sulphur compound, metallic chlorine compound, etc., in thickness of 0.05–0.5 μ m by means of chemical treatment.

CONSTITUTION: A compound reaction film layer is formed in thickness of 0.05–0.5 μ m, desirably 0.3 μ m, more desirably 0.1 μ m by performing chemical treatment on the surface of a sliding or rolling member. This compound reaction layer is formed by the chemical reaction between a chemically active organic compound, for example, an organic sulphur compound, an organic phosphorus compound, an organic chlorine compound, and an organic metallic compound, and a member, and comprises inorganic and/or organic metallic compound having the surface different from the bulk in character. Thus, low friction resistance, low wear resistance are obtained, and enhancement of seizure resistance can be attempted to be load resistant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-256920

⑬ Int. Cl.⁹

F 16 C 33/06
33/62

識別記号 、 庁内整理番号

6814-3 J
6814-3 J

⑭ 公開 平成2年(1990)10月17日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全9頁)

⑮ 発明の名称 表面処理した摺動又は転がり部材及び転がり軸受

⑯ 特 願 平1-311302

⑰ 出 願 平1(1989)11月30日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)12月1日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-304645

㉑ 発 明 者 佐々木 雅美 神奈川県川崎市中原区今井仲町256

㉒ 発 明 者 八 谷 耕 一 神奈川県座間市相模が丘1-18-25

㉓ 出 願 人 日本精工株式会社 東京都品川区大崎1丁目6番3号

㉔ 代 理 人 弁理士 森 哲 也 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

表面処理した摺動又は転がり部材及び転がり軸受

2. 特許請求の範囲

- (1) 表面を化学処理して0.05～0.5 μ mの厚さに化合物反応膜層を形成したことを特徴とする表面処理した摺動又は転がり部材。
- (2) 前記化合物反応膜層厚は、0.05～0.3 μ mであることを特徴とする請求項(1)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。
- (3) 前記化合物反応膜層厚は、0.1 μ mであることを特徴とする請求項(1)又は(2)記載の摺動又は転がり部材。
- (4) 前記化合物反応膜層は、無機及び／又は有機の金属リン化合物、金属イオウ化合物、金属塩素化合物の少なくとも一種から形成されてなることを特徴とする請求項(1)ないし(3)の何れか記載の表面処理した摺動又は転がり部材。
- (5) 前記化合物反応膜層は、摺動又は転がり部材が

有機リン化合物、有機イオウ化合物、有機塩素化合物、有機金属化合物の少なくとも一種以上と反応することにより形成された、有機リン化合物－反応膜層、有機イオウ化合物－反応膜層、有機塩素化合物－反応膜層、有機金属化合物－反応膜層の少なくとも一種であることを特徴とする請求項(1)ないし(3)記載の何れか記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

- (6) 前記化合物反応膜層は、摺動又は転がり部材が有機リン化合物と有機イオウ化合物の混合物と反応することにより形成された反応膜層であることを特徴とする請求項(5)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

- (7) 前記有機リン化合物－反応膜層は、亜リン酸エステル類、正リン酸エステル類、酸性リン酸エステル類の少なくとも一種と反応することにより形成された反応膜層であることを特徴とする請求項(5)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

- (8) 前記有機イオウ化合物－反応膜層は、硫化油脂類、硫化オレフィン類、メルカブタン類、サルフ

ァイド類、スルホキシド類、スルホン類の少なくとも一種と反応することにより形成された反応膜層であることを特徴とする請求項(5)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

- (9) 前記有機塩素化合物-反応膜層は、塩素化パラフィン類及び/又は塩素化油脂類と反応することにより形成された反応膜層であることを特徴とする請求項(5)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。
- (10) 前記有機金属化合物-反応膜層は、金属ジヒドロカルビルジチオフォスフェート類、金属ジヒドロカルビルジチオカーバメート類、ナフテン酸金属塩類の少なくとも一種と反応することにより形成された反応膜層であることを特徴とする請求項(5)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。
- (11) 保持器、軌道輪、転動体の少なくとも一つが、請求項(1)ないし(10)の何れか記載の転がり部材からなることを特徴とする転がり軸受。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

そこに供給された潤滑剤中に含まれた添加剤成分(例えば塩素、イオウ、リンを含む化合物で、塩素化パラフィン、ジベンジルサルファイド、トリクレジルホスフェート等の有機化合物)が軸受金属と容易に反応する。その反応の結果、金属-金属二面の接触部に、金属塩化物、金属イオウ化合物、金属リン化合物等が生成する。この金属化合物が二つの金属部材の接触面での焼付きや摩耗を防止する。

しかしながら、二つの金属部材の接触面と前記添加剤との反応開始までにはかなりの時間を必要とするため、添加剤を加えても即効性に欠ける。

そこで従来、摺動部材又は転がり部材の表面に、上記添加剤として用いられる化合物で予め部材の表面処理を施しておくことが、例えばトリクレジルホスフェート(TCP)を代表として、数例試みられている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このような添加剤化合物で予め摺動又は転がり部材に表面処理を施しておくこと

本発明は、互いに接触して摺動又は転がり運動する二つの部材相互の表面間における摩擦、摩耗の低減を図り、ひいては耐荷重、耐焼付き性の向上を図るための表面処理した摺動又は転がり部材と、その転がり部材を使用した転がり軸受に関する。

(従来の技術)

普通の軸受潤滑の場合、接触する金属二面間の摩擦係数は、用いた潤滑油の絶対粘度、軸受荷重、回転数に関係して変動する。すなわち、摩擦面間に厚い油膜層が形成される完全潤滑状態では金属面間の接触はほとんど起こらず摩擦係数は極めて小さい。しかし、一部金属-金属接触を起こしている混合潤滑、或いは潤滑油膜が破れて金属-金属接触を起こす境界潤滑の状態になると、潤滑面の焼付き等の損傷が生じる虞がある。そこで、これを防止するため、極圧添加剤、摩耗防止剤等の添加剤を潤滑油中に加えることが行われている。

ところで、金属-金属二面の接触部は高温・高面圧となり、反応性の高い状態にある。すると、

の効果については、未だに定説はなく、評価はまちまちである。

特に、例えば運転中に潤滑油の供給がしばしば中断されるというような過酷な条件下における効果については全く検討されていなかった。

すなわち、前記従来の方法で接触二面間に作られた化合物の表面処理層の厚みは、X線光電子分光分析(XPS分析、後述)で0.05 μ m未満である。本発明者は、このような薄い表面処理層による軸受の潤滑特性の改善効果について、超高速四球試験を実施して検討した。この試験は、ASTM D-2783に準じた極圧性試験であり、試験機の立軸回転数は前記ASTMの場合1770rpmであるのに対して、20000rpmまで可能なものである。

上記試験の結果、その程度の厚みでは、軸受潤滑特性の改善、特に潤滑油供給の中断というような過酷な条件下での改善にはつながらなかったことが明らかになった。

又、前記有機系の添加剤を利用した表面処理に

代えて、リン酸亜鉛やリン酸マンガン等の無機化合物による接触二面間の表面処理についても検討したが、その場合は軸受金属表面に腐蝕を引き起こすという問題がある。更には、表面処理層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ を超える厚さとなり、これに超高速四球試験を実施して検討したところ、やはり軸受潤滑特性の改善にはつながらないことが判明した。

このように、従来は接触二面の表面に形成された表面処理層の効果的な厚みが十分に明確になってはおらず、結果的に上記表面処理による摺動又は転がり部材の潤滑特性の十分な向上が果たされていないという問題点があった。

そこで本発明は、上記従来の問題点に着目してなされたものであり、その目的とするところは、効果的な厚さの表面処理層を形成することにより、低摩擦、低摩耗、耐荷重性、耐焼付き性を十分に向上させた摺動又は転がり部材及び転がり軸受を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明の摺動又は転

との反応によって対応する有機イオウ化合物-反応膜層、有機塩素化合物との反応によって対応する有機塩素化合物-反応膜層、及び有機金属化合物との反応によって有機金属化合物-反応膜層が摺動又は転がり部材表面に形成される。この化合物反応膜層は、摺動又は転がり部材が有機リン化合物、有機イオウ化合物、有機塩素化合物、有機金属化合物の少なくとも一種以上と反応することにより形成された有機リン化合物-反応膜層、有機イオウ化合物-反応膜層、有機塩素化合物-反応膜層、有機金属化合物-反応膜層の少なくとも一種からなる。特に、有機リン化合物と有機イオウ化合物の混合物と反応することにより形成された反応膜層であることがより望ましい。

有機リン化合物-反応膜層としては、亜リン酸エステル類、正リン酸エステル類、酸性リン酸エステル類の少なくとも一種と反応することにより形成された反応膜層がある。

また、有機イオウ化合物-反応膜層としては、硫化油脂類、硫化オレフィン類、メルカプタン類、

がり部材は、この部材の表面を化学処理して $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の厚さに化合物反応膜層を形成したものである。この化合物反応膜層厚は、 $0.05\sim 0.3\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ であることが特に良い。

ここで化合物反応膜層とは、化学的に活性な有機化合物（例えば、有機イオウ化合物、有機リン化合物、有機塩素化合物、有機金属化合物）と摺動又は転がり部材との間の化学反応によって形成され、表面にバルクとは異なった性質を持つ無機及び／又は有機の金属化合物からなる層を意味する。摺動又は転がり部材をこの有機化合物の少なくとも一種と反応させることにより、部材表面に無機及び／又は有機の金属化合物、例えば、金属リン化合物、金属イオウ化合物、金属塩素化合物の少なくとも一種が形成される。この金属化合物が化合物反応膜層に相当する。

即ち、摺動又は転がり部材と有機リン化合物との反応によって、この反応に対応する有機リン化合物-反応膜層が形成される。有機イオウ化合物

サルファイド類、スルホキシド類、スルホン類の少なくとも一種と反応することにより形成された反応膜層がある。

さらに、有機塩素化合物-反応膜層としては、塩素化パラフィン類及び／又は塩素化油脂類と反応することにより形成された反応膜層がある。

またさらに、有機金属化合物-反応膜層としては、金属ジヒドロカルルジチオフォスフェート類、金属ジヒドロカルビルジチオカーバメート類、ナフテン酸金属塩類の少なくとも一種と反応することにより形成された反応膜層がある。

そして、本発明の転がり軸受は、前記各種の化合物反応膜層を有する転がり部材を保持器、転動輪及び転動体の少なくとも一つに適用したことを内容とするものである。

作用〕

接触する二部材の表面の少なくとも一方を、化学処理して $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の厚さに化合物反応膜層を形成することにより、低摩擦、低摩耗で耐荷重性、耐焼付き性を十分に向上させることがで

きた。

以下に、詳説する。

この化合物反応膜層の厚さは、X線光電子分光分析機(XPS)を用いて測定される。これは試料表面にX線を照射し、試料の最外表面(約数Å)より放出される光電子のエネルギー解析によって試料表面の元素の情報(定性、定量)及び結合状態を得るが、更にアルゴン(Ar)イオン銃を用いて試料表面をスパッタしながら測定を行うことにより、元素の深さ方向での分布状態の解析を可能としたものである。

第1図は、例えば有機リン化合物(トリデシルアッシドフォスフェート)によって得られた化合物反応膜層の厚み測定の一例を示すものである。XPSを用いて、試料のデプスプロファイルを取り、化合物反応膜層中のリン光電子強度が変化しなくなる直前を(図ではAr⁺エッチング時間27分)、層の厚みと定義する。この場合は、エッチング速度3nm/minで、厚みは27×3=0.08μmとなる。

類、正リン酸エステル類、酸性リン酸エステル類等がある。

上記垂リン酸エステル類は、C₁~C₁₈の炭化水素類(例えば、アルキル、フェニル、ベンジル、クレジル、シンナミル、アリル)の垂リン酸エステルで、例えばトリオクチルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリクレジルフォスファイト、ビス-2-エチルヘキシルフォスファイト、トリデシルフォスファイト、ジブチルヒドロジェンフォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、ジラウリルヒドロジェンフォスファイト、ジフェニルモノデシルフォスファイト、トリラウリルトリチオフォスファイト、ジフェニルヒドロジェンフォスファイトなどが好ましい。

又、正リン酸エステル類は、C₁~C₁₈の炭化水素類(例えば、アルキル、フェニル、ベンジル、クレジル、シンナミル、アリル)の正リン酸エステルで、例えばトリフェニルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリブチルフォスフェ

上記のように定義した化合物反応膜層の厚みの制御は、後述する化合物の種類に応じて溶液中のその化合物の濃度と、試料である摺動又は転がり部材との反応温度、反応時間とを調整することにより行うことができる。

前記化合物反応膜層は、摺動又は転がり部材と有機リン化合物、有機イオウ化合物、有機塩素化合物、有機金属化合物の少なくとも一種とを反応させることにより形成することができる。有機リン化合物と反応することによって形成された化合物反応膜層を有機リン化合物-反応膜層と称し、有機イオウ化合物と反応することによって形成された反応膜層を有機イオウ化合物-反応膜層と称し、有機塩素化合物と反応することによって形成された反応膜層を有機塩素化合物-反応膜層と称し、有機金属化合物と反応することによって形成された反応膜層を有機金属化合物-反応膜層と称する。

有機リン化合物-反応膜層を形成するのに用い得る有機リン化合物としては、垂リン酸エステル

ート、トリス(2-エチルヘキシル)フォスフェート、トリデシルフォスフェート、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)フォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリステアリルフォスフェートなどが好ましい。

又、酸性リン酸エステル類は、C₁~C₁₈のモノ又はジヒドロカルビルアッシドフォスフェートであり、例えばメチルアッシドフォスフェート、イソプロピルアッシドフォスフェート、ブチルアッシドフォスフェート、2-エチルヘキシルアッシドフォスフェート、イソデシルアッシドフォスフェート、トリデシルアッシドフォスフェート、ラウリルアッシドフォスフェートなどが好ましい。

有機イオウ化合物-反応膜層を形成するのに用い得る有機イオウ化合物としては、例えば硫化鯨油などの硫化油脂類、硫化オレフィン類、メルカプタン類、サルファイド類、スルホキシド類、スルホン類等がある。

上記の硫化オレフィン類は、C₃~C₈のオレ

フィン又はそれから誘導される低分子量ポリオレフィンの硫化物で、例えば硫化ペンテン、硫化ブチレン、硫化オクテンなどが好ましい。

メルカプタン類は、 $C_4 \sim C_{20}$ のアルキルメルカプタン及びメルカプト脂肪酸エステルで、例えばn-ブチルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、第三ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、第三ノニルメルカプタン、第三ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸ブチル、チオロビオン酸エチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチルなどが好ましい。

サルファイド類は、 $C_4 \sim C_{10}$ の炭化水素類（例えば、アルキル、フェニル、ベンジル、シンナミル、アリル）のモノサルファイド（ $-S-$ ）、ジサルファイド（ $-S-S-$ ）、ポリサルファイド（ $-S-S-S-$ ）で、例えばジブチルモノサルファイド、ジブチルジサルファイド、ジフェニルサルファイド、ジベンジルサルファイドなどが好ましい。

スルホキシド類は、 $C_4 \sim C_{20}$ の炭化水素類

（例えば、アルキル、フェニル、ベンジル、シンナミル、アリル）のスルホキシドで、例えばジブチルスルホキシド、ジベンジルスルホキシドなどが好ましい。

スルホン類は、 $C_4 \sim C_{20}$ のアルキル、フェニル、ベンジル、シンナミル、アリルのスルホンで、例えばジブチルスルホン、ジドデシルスルホン、フェニルスルホンなどが好ましい。

有機塩素化合物-反応膜層を形成するのに用い得る有機塩素化合物としては、塩素化パラフィン類、塩素化油脂類等がある。

塩素化パラフィン類としては、例えば、n-オクチルクロライド、塩化パラフィン、塩化オクタデシルが存在し、塩素化油脂類としては、例えば、塩化鯨油が存在する。

更に又、有機金属化合物-反応膜層を形成するのに用い得る有機金属化合物としては、金属ジヒドロカルビルジチオフォスフェート類、金属ジヒドロカルビルジチオカーバメート類、ナフテン酸塩類等がある。

上記金属ジヒドロカルビルジチオフォスフェート類は、各ヒドロカルビル基が $C_4 \sim C_{20}$ である金属ジヒドロカルビルジチオフォスフェートで、例えばZnジメチルジチオフォスフェート、Znブチルイソオクチルジチオフォスフェート、Znジ（4-メチル-2-ペンチル）ジチオフォスフェート、Znジ（テトラプロベニルフェニル）ジチオフォスフェート、Zn（2-エチル-1-ヘキシル）ジチオフォスフェート、Zn（イソオクチル）ジチオフォスフェート、Zn（エチルフェニル）ジチオフォスフェート、Zn（アミル）ジチオフォスフェート、Znジ（ヘキシル）ジチオフォスフェート、或いは金属として上記亜鉛（Zn）の他、鉛（Pb）、カドミウム（Cd）、アンチモン（Sb）、モリブデン（Mo）などのものが好ましい。

金属ジヒドロカルビルジチオカーバメート類は、各ヒドロカルビル基が $C_4 \sim C_{20}$ である金属ジヒドロカルビルジチオカーバメートで、例えばZnジメチルジチオカーバメート、Znブチルイソ

クチルジチオカーバメート、Znジ（4-メチル-2-ペンチル）ジチオカーバメート、Znジ（テトラプロベニルフェニル）ジチオカーバメート、Zn（2-エチル-1-ヘキシル）ジチオカーバメート、Zn（イソオクチル）ジチオカーバメート、Zn（エチルフェニル）ジチオカーバメート、Zn（アミル）ジチオカーバメート、Znジ（ヘキシル）ジチオカーバメート、或いは金属として上記亜鉛（Zn）の他、鉛（Pb）、カドミウム（Cd）、アンチモン（Sb）、モリブデン（Mo）などのものが好ましい。

又、ナフテン酸塩類はナフテン酸の金属塩で、例えばナフテン酸鉛などが好ましい。

前記のような化合物反応膜層を形成する種々の化合物は、そのまま、或いは油や溶剤に溶解し希釈された状態で、濃度0.1～100wt%の範囲で使用することができる。ここで油としては、例えば、精製パラフィン、ジフェニル等の非極性のものを使用でき、溶剤としては、例えば、トルエン等の非極性溶媒を使用できる。その他の油、溶

媒を使用することができるが、非極性のものであることが好ましい。

化合物反応膜を形成する際、所定濃度の前記有機リン化合物、有機イオウ化合物、有機塩素化合物、有機金属化合物の各々が単独で、或いは複数種類の混合物として用いられる。特に、有機リン化合物と有機イオウ化合物とを混合すると、両者の相互作用により化合物反応膜の形成速度が大きくなることが検討の結果明らかとなった。尚、同一種類の化合物内では、各具体的化合物が単独或いは混合されて用いられる。

単独で或いは混合して用いられた前記各化合物の種類とその含有量に応じて、摺動又は転がり部材の表面に、有機リン化合物-反応膜層、有機イオウ化合物-反応膜層、有機塩素化合物-反応膜層、有機金属化合物-反応膜層、又はこれらが二種以上混在した化合物反応膜を形成することができる。

被処理物である摺動部材又は転がり部材を、予め前記した所定濃度に調整した化合物液中に浸漬

し、温度を室温から120℃の範囲内の所定温度に制御しつつ、0.5ないし8時間の範囲内の所定時間反応させることにより、被処理物の表面に厚さ0.05ないし0.5μmの範囲の化合物反応膜層を形成することができる。要するに、摺動又は軸受部材表面の化合物反応膜層厚が0.05ないし0.5μmの範囲の範囲内になるように化合物液濃度、反応温度、反応時間を制御することである。

その、化合物反応膜層の形成過程において、例えば、超音波などを所定温度にした条件下で利用すると、反応形成膜の均一性を改善したり、反応速度を増加させることができる。

このようにして表面処理し、種々の膜厚の化合物反応膜層を形成した転がり部材について高速四球試験を行い、膜厚が0.05μm未満の場合および0.5μmを超える場合には、焼付きが発生したり、振動が発生するのに対して、0.05~0.5μmの範囲内、好ましくは0.05~0.3μmであれば極めて良好な結果が得られることが実験的に確かめられた。

本発明の表面処理は、摺動又は転がり部材の少なくとも摺動又は転がり接触面になされていれば足りる。もっとも、これ以外の部分に表面処理がなされていても良い。また、摺動又は転がり接触する部材間において、少なくとも一方の部材の接触表面にこの表面処理がなされていれば低摩擦、低摩耗、耐荷重、耐焼付き性を十分に向上させた摺動又は転がり部材を提供することができる。

以下に、本発明の実施例を述べる。

〔実施例1〕

被処理試料として、転がり部材である1/2インチ軸受鋼球の表面に、リン酸エステルを用いて、6種類の厚みの化合物反応膜層を形成したものを作製して高速四球試験を行った。リン酸エステルとしては、反応性の高い酸性リン酸エステルであるトリデシルアッシッドフォスフェート（トリデシルモノアッシッドフォスフェートとトリデシルジアッシッドフォスフェートとの混合物）を用いた。

形成された反応膜の組成や物性（機械的強度、付着性、均一性、潤滑性等）の夫々は、酸性リン

酸エステル中のヒドロカルビル基の化学構造（ $R = C_1 \sim C_{20}$ 、これは脂肪族であっても芳香族であっても、あるいはそれらの混合物であってもよい。）と油や溶剤への希釈濃度に依存し、膜厚は処理温度と時間に依存する。それ故、これらを考慮して反応条件を定める。

この実施例では、上記リン酸エステルを精製油に5wt%濃度に希釈したものに軸受鋼球を浸漬して、温度40℃で4時間反応させ、膜厚約0.3μmの化合物反応膜層が形成された。

このようにその反応温度と反応時間を制御することにより、化合物反応膜厚がそれぞれ0.01、0.05、0.1、0.3、0.5、0.8μmに形成された鋼球をそれぞれ作製した。

このようにして得た軸受鋼球に高速四球試験を適用して試験を行った。試験結果を次の第1表に示す。

この試験において、回転速度は、第1表に示す温度、荷重の条件のもとで、焼付きが発生するまで一分間に1000回転の割合で回転数を上げて

行った。

第 1 表

	潤滑油 温度℃	最大接 触面圧 G P.	焼付き発生回転数 r p m
無 処 理	120	3.0	6,000
0.01 μ m	120	3.0	7,000
0.05 μ m	120	3.0	10,000
0.1 μ m	120	3.0	12,500
0.3 μ m	120	3.0	11,000
0.5 μ m	120	3.0	10,000
0.8 μ m	120	3.0	振動大

耐焼付き性は、化合物反応膜層の厚さが0.01 μ m程度では無処理のものと変わらない結果を示した。また0.8 μ mでは振動が大きくなり、測定ができなかった。

これに対して、0.05 μ m～0.5 μ mの範囲では明らかに耐焼付き性の向上がみられ、0.1 μ mでは最も良好な結果を得た。

〔実施例2〕

被処理試料として、転がり部材である1/2イ

第 2 表

	焼付き発生迄の時間
無 処 理	0' 00"
0.01 μ m	0' 40"
0.05 μ m	1' 40"
0.1 μ m	3' 00"
0.3 μ m	2' 27"
0.5 μ m	2' 00"
0.8 μ m	1' 00"

但し、化合物反応膜厚が0.8 μ mのものは運転中振動が大きいと共に、摩擦も大きかった。

一方、化合物反応膜厚が0.05 μ mのものは摩擦係数が比較的小さいものであった。

潤滑油抜き取りという過酷な条件下においても、化合物反応膜厚が0.05～0.5 μ mにある本発明の摺動又は転がり部材の効果は大きいことは明らかで、化合物反応膜厚が0.1 μ mで最も良好な結果を得た。

〔実施例3〕

被処理試料として、転がり部材である円錐ころ

ンチ軸受鋼球の表面に、実施例1の場合と同様のリン酸エステルを用いて、6種類の厚みの化合物反応膜層を形成したものを作成し、高速四球試験を行った。

但し、この実施例では、運転中に潤滑油の供給を遮断して行った。その方法は、次によりして行った。

(1) 油浴(120℃)にて、p v値600 kg f / $\text{cm}^2 \cdot \text{m/s}$ で1分間ならし運転する。

(2) 1分経過後、瞬時に油浴の潤滑油を抜き取り、焼付き発生迄の時間を測定する。

その結果を第2表に示す。

(以下、余白)

軸受(外径52mm、内径25mm)のころの表面に、実施例1の場合と同様にリン酸エステルを用いて、種々の厚みの化合物反応膜層を形成したものを作製し、ラジアル荷重100N、アキシアル荷重1500N、回転数3000rpm、で非常に少ないオイル量例えば、オイルブレーティングの条件で回転させたときの外輪の温度上昇を測定した。

その結果を第3表に示す。

第 3 表

	外輪の温度上昇 (deg)
無 処 理	100
0.01 μ m	98
0.1 μ m	60
0.3 μ m	72
0.5 μ m	74
0.8 μ m	97 振動大

温度上昇についても、無処理、0.01 μ m、0.8 μ mに比して0.1～0.5 μ mは30～40 deg程度小さな値を示し、特に0.1 μ mは良好

であり、反応膜の低摩擦を示している。このような結果は、ころ軸受だけでなく、玉軸受でも同様である。

〔実施例4〕

分子中にイオウを20.7%含む亜鉛ジヒドロカルビルジチオフォスフェートが、精製油中に1wt%となる様に希釈し、これに被処理試料として、転がり部材である1/2インチ軸受鋼球を浸漬して120℃×24時間反応させた。これにより、膜厚0.1μmの化合物反応膜を形成した。

このようにして得た試料について、前記実施例2と同様の条件で焼付き発生迄の時間を測定した。

この結果、焼付き発生時間1'10"を得た。

〔実施例5〕

分子中に2個のイオウを持つジサルファイドとして、tert-オクチルジサルファイドを精製油中に50wt%となる様に希釈した。これに被処理試料として、転がり部材である1/2インチ軸受鋼球を浸漬して60℃×4時間反応させ、膜厚0.1μmの化合物反応膜層を形成した。

各5wt%混合したものに被処理試料として、転がり部材である1/2インチ軸受鋼球を浸漬して60℃×2時間反応させ、膜厚0.1μmの化合物反応膜層を形成した。

このようにして得た試料について、前記実施例2と同様の条件で焼付き発生迄の時間を測定した。

この結果、焼付き発生時間3'20"を得た。この数値は前記実施例2と比較しても良好な値となっている。

本実施例7は、異なる種類の化合物を混合して化合物反応膜を摺動又は転がり部材表面に形成しても良好な耐焼付き性を発揮することを明らかにしている。

なお、本発明の表面処理は、軸受の玉やころのみではなく、その他例えば軸受の外輪又は内輪の軌道面や保持器面等にも適用することが可能であり、それらの要素部材を少なくとも一つ以上使用して組立てた転がり軸受は、耐荷重性、耐焼付き性が極めて良好で、運転中に潤滑油の供給が中断されることがあるような過酷条件下でも十分使用

このようにして得た試料について、前記実施例2と同様の条件で焼付き発生迄の時間を測定した。

この結果、焼付き発生時間1'30"を得た。

〔実施例6〕

n-オクチルクロライドを精製油中で50wt%となる様に希釈し、これに被処理試料として、転がり部材である1/2インチ軸受鋼球を浸漬して60℃×4時間反応させ、膜厚0.1μmの化合物反応膜層を形成した。

このようにして得た試料について、前記実施例2と同様の条件で焼付き発生迄の時間を測定した。

この結果、焼付き発生時間1'35"を得た。

〔実施例7〕

有機イオウ化合物からなる添加剤と有機リン化合物からなる添加剤とは、相互作用を持ち化合物反応膜層を形成するための反応が進み易いと云う検討結果を得たため、リン酸エステルであるトリオクチルフォスフェートに酸性リン酸エステルのトリデシルアッシドフォスフェート及び有機イオウ化合物のジ-tert-オクチルジサルファイドを

に耐え得るものになる。

尚、前記実施例では本発明部材を転がり軸受について適用した場合について説明したが、その他、本発明部材を歯車に適用することも可能である。

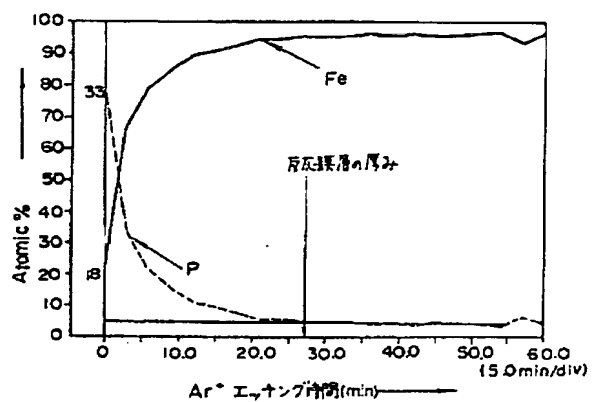
〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の表面処理した摺動又は転がり部材及び転がり軸受は、表面を化学処理して0.05~0.5μmの厚さに化合物反応膜層を形成した。そのため、低摩擦、低摩耗で耐荷重性、耐焼付き性を十分に向上させた摺動又は転がり部材及び転がり軸受を提供できるという効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はリン化合物反応膜層の厚み測定の一例を示すグラフである。

第 1 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第5部門第2区分
 【発行日】平成8年(1996)11月1日

【公開番号】特開平2-256920
 【公開日】平成2年(1990)10月17日
 【年通号数】公開特許公報2-2570
 【出願番号】特願平1-311302
 【国際特許分類第6版】

F16C 33/06
 33/62

【F I】

F16C 33/06 7123-3J
 33/62 7123-3J

手 形 利 益 証 書 (自発)

平成 7 年 8 月 7 日

特許庁長官 清川 佑二 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第311302号

2. 発明の名称

表面処理した摺動又は転がり部材及び転がり軸受

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本精工株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目7番地 村木ビル8階
 日本国際特許事務所 電話 03-5295-3311

氏名 (6898) 弁護士 森 哲也

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書第8頁第10行から第11行の「を持つ無機〜有機の金属化合物」を「を持つ金属化合物」に訂正する。

(3) 明細書第8頁第14行の「無機及び／又は有機の金属化合物」を削除する。

(4) 明細書第10頁第8行の「カルル」を「カルビル」に訂正する。

(5) 明細書第10頁第17行の「一方を、」と「化」との間に「有機リン化合物、有機イオウ化合物、有機塩素化合物、および有機金属化合物のうち少なくとも一種」を挿入する。

(6) 明細書第10頁第19行の「により、〜低摩耗で」を「により、摺動又は転がり部材の摺動面または転がり面を低摩耗、低摩耗として、」に訂正する。

以上

特許請求の範囲

(1) 少なくとも摺動面または転がり面をなす金属表面に、有機リン化合物、有機イオウ化合物、有機塩素化合物、および有機金属化合物のうち少なくとも一種を反応させて、0.05〜0.5μmの厚さの化合物反応膜層を形成したことを特徴とする表面処理した摺動又は転がり部材。

(2) 前記有機リン化合物は、正リン酸エステル、亜リン酸エステル、および酸性リン酸エステルの少なくとも一種であることを特徴とする請求項(1)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

(3) 前記酸性リン酸エステルはトリデシルアッシュドフォスフェートであることを特徴とする請求項(2)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

(4) 前記有機イオウ化合物は、硫代油酸類、硫化オレフィン類、メルカプタン類、サルファイド類、スルホキンド類、およびスルホン類のいずれか一つであることを特徴とする請求項(1)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

(5) 前記有機イオウ化合物はt e r ーオクチルジサルファイドであることを特徴とする請求項(4)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

(6) 前記有機塩素化合物は、塩素化パラフィンおよび塩素化油脂の少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項(1)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

(7) 前記有機塩素化合物はn-オクチルクロライドであることを特徴とする請求項(6)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

(8) 前記化合物反応膜層は、有機リン化合物と有機イオウ化合物との混合物を金属表面に反応させて形成したものであることを特徴とする請求項(1)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

(9) 前記有機リン化合物はトリデシルアッシュドフォスフェートであり、前記有機イオウ化合物はt e r ーオクチルジサルファイドであることを特徴とする請求項(9)記載の表面処理した摺動又は転がり部材。

(10) 保持器、軌道輪、および駆動体の少なくとも一つが請求項(1)ないし(9)の何れかに記載の摺動又は転がり部材からなることを特徴とする転がり軸受。